

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07230714 A**

(43) Date of publication of application: **29.08.95**

(51) Int. Cl

H01B 1/16
C01B 35/04
H01G 4/008
H05K 1/09

(21) Application number: **06019195**

(22) Date of filing: **16.02.94**

(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(72) Inventor: **TANI KOJI**
OSHITA KAZUHITO

(54) **COPPER ELECTROCONDUCTIVE PASTE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the performance of a copper thick-film conductor formed through a baking process while oxidation of copper powder is prevented effectively.

or together with 7wt.% glass frit is dispersed in an organic vehicle so that a copper electroconductive paste is formed, and thereto 0.03-3wt.% metal boride is added. Metal boride should preferably be at least one of TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CrB_2 , MoB_2 .

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

CONSTITUTION: 50-80wt.% copper powder either solely

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-230714

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 B 1/16	Z			
C 01 B 35/04	A			
H 01 G 4/008				
H 05 K 1/09	A 7726-4E			
	9174-5E		H 01 G 1/01	
			審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)	

(21)出願番号 特願平6-19195

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡市天神二丁目26番10号

(22)出願日 平成6年(1994)2月16日

(72)発明者 谷 広次

京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72)発明者 大下 一仁

京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 岡田 和秀

(54)【発明の名称】 銅導電性ペースト

(57)【要約】

【目的】 銅粉末の酸化を有効に防止しつつ、焼成によって形成された銅厚膜導体の性能向上を実現することができる銅導電性ペーストを提供する。

【構成】 本発明にかかる銅導電性ペーストは5.0～8.0 wt %の配合比率とされた銅粉末のみ、または、同量の銅粉末及び7 wt %以下の配合比率とされたガラスフリットが有機ビヒクル中に分散されたものであり、0.03～3 wt %の配合比率とされた金属ホウ化物が添加されている。なお、本発明における金属ホウ化物は、TiB₂、ZrB₂、HfB₂、VB₂、NbB₂、TaB₂、CrB₂、MoB₂のうちの少なくとも1つであることが好ましい。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 50～80wt%の配合比率とされた銅粉末が有機ビヒクル中に分散されてなる銅導電性ペーストであって、

0.03～3wt%の配合比率とされた金属ホウ化物が添加されていることを特徴とする銅導電性ペースト。

【請求項2】 50～80wt%の配合比率とされた銅粉末及び7wt%以下の配合比率とされたガラスフリットが有機ビヒクル中に分散されてなる銅導電性ペーストであって、

0.03～3wt%の配合比率とされた金属ホウ化物が添加されていることを特徴とする銅導電性ペースト。

【請求項3】 金属ホウ化物は、 TiB_2 、 ZrB_2 、 HfB_2 、 VB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB_2 、 MoB_2 のうちの少なくとも1つであることを特徴とする請求項1または2に記載の銅導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、銅厚膜導体の形成時に用いられる銅導電性ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、配線基板や積層型電子部品における電極などのような銅厚膜導体を形成するにあたっては、半導体である銅粉末を有機ビヒクル中に分散させる銅導電性ペースト、または、銅粉末とともに非還元性のガラスフリットを有機ビヒクル中に分散させてなる銅導電性ペーストを用いるのが一般的となっている。そして、図示していないが、例えば、配線基板の製造時には、セラミックグリーン(生)シートのみを焼成することによってセラミック基板を作製し、かつ、このセラミック基板上に銅導電性ペーストを周知のスクリーン印刷によって塗布した後、さらなる焼成で銅導電性ペーストを焼き付けることによって銅厚膜導体である電極を形成することが行われる。

【0003】あるいはまた、予めセラミックグリーンシート上に銅導電性ペーストを塗布しておき、セラミックグリーンシートの焼成と同時に銅導電性ペーストを焼き付けることによってセラミック基板上に電極を形成することも行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、銅導電性ペーストの焼き付けに際しては、銅粉末の酸化を防止するため、 N_2 などの非酸化性雰囲気中もしくは極めて弱酸化性の雰囲気中で焼成することが必要となる。すなわち、銅粉末の酸化が起こった場合には、焼成後における銅厚膜導体(電極)の外観不良や比抵抗値の増大、半田付け性劣化などというような不都合が生じるからである。しかしながら、焼成雰囲気の調整だけでは銅粉末の酸化を十分に防止することができず、多少なりとも銅粉末の酸化が生じてしまうことは避けられなかった。

【0005】そこで、この現状を打破する一方策として銅粉末そのものに対しての酸化防止処理を施しておくことも行われており、このような酸化防止法としては、銅粉末をホウ酸含有溶液に浸漬したうえで加熱することによって銅粉末の表面上にホウ酸膜を形成する方法などが採用されている。しかしながら、ホウ酸の溶解度が高いアルコール系(メタノール)の溶媒を用いて作製されたホウ酸含有溶液では、揮発性エスチルが形成されることになる結果、攪拌や混合、加熱中においてもホウ酸の蒸発が起こるというような別の不都合が生じてしまう。

【0006】本発明は、このような不都合に鑑みて創案されたものであって、銅粉末の酸化を有効に防止しつつ、焼成によって形成された銅厚膜導体の性能向上を実現することができる銅導電性ペーストの提供を目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる銅導電性ペーストは50～80wt%の配合比率とされた銅粉末のみ、または、同量の銅粉末及び7wt%以下の配合比率とされたガラスフリットが有機ビヒクル中に分散されたものであり、このような目的を達成するために、0.03～3wt%の配合比率とされた金属ホウ化物が添加されている。なお、本発明における金属ホウ化物は、 TiB_2 、 ZrB_2 、 HfB_2 、 VB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB_2 、 MoB_2 のうちの少なくとも1つであることが好ましい。

【0008】

【作用】上記構成によれば、銅粉末よりも金属ホウ化物中のホウ素の方が優先的に酸化されるから、銅粉末の酸化はホウ素の酸化が優先して行われることによって有効に防止されることになる。

【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0010】第1実施例

この第1実施例では、銅導電性ペーストがアルミナ基板もしくは低温焼成基板用として用いられるものであり、また、銅導電性ペーストに対して添加される金属ホウ化物が TiB_2 であるものとして説明する。

【0011】まず、銅粉末及びガラスフリットと、金属ホウ化物である TiB_2 と、有機ビヒクルとをそれぞれ用意し、これらを互いに加え合わせて調合したうえで混練することによって表1で示す配合比率とされたアルミナ基板用の銅導電性ペーストと、表2で示す配合比率とされた低温焼成基板用の銅導電性ペーストとをそれぞれ5種類ずつ作製した。なお、ここで、表1及び表2中の試料1～6は銅粉末及びガラスフリット、 TiB_2 の配合比率が本発明通りとされたものであるが、試料a、cは TiB_2 が全く添加されていないため、また、試料bは TiB_2 が過剰に添加されているために本発明の範囲

50 外となるものである。さらにまた、表2中の試料dは、

銅粉末の不足によって本発明の範囲外となったものである。
【0012】

* [表1]

アルミナ基板用銅導電性ペースト

	銅粉末 (wt%)	ガラス フリット (wt%)	有機 ビヒクル (wt%)	TiB ₂ (wt%)	焼成後 外観	半田 付け性
試料1	78	7	15	0.03	良	良
試料2	78	7	15	0.5	良	良
試料3	78	7	15	3.0	良	良
試料a	78	7	15	0.0	やや不良	やや不良
試料b	78	7	15	5.0	やや不良	不良

【0013】

※※【表2】

低温焼成基板用銅導電性ペースト

	銅粉末 (wt%)	ガラス フリット (wt%)	有機 ビヒクル (wt%)	TiB ₂ (wt%)	焼成後 外観	半田 付け性
試料4	80	0	20	0.5	良	良
試料5	60	2	38	1.5	良	良
試料6	50	0	50	1.5	良	良
試料c	50	0	50	0.0	不良	不良
試料d	40	0	60	1.5	やや不良	やや不良

【0014】ところで、この際、ガラスフリットとしてホウケイ酸鉛系やホウケイ酸亜鉛系を使用する一方、有機ビヒクルとしてはエチルセルロース系樹脂やアルキド系樹脂をテルビネオール系溶剤やアルコール系溶剤によって溶解したものを使用している。また、ここでの銅粉末、ガラスフリット、TiB₂は、各々の粒径が0.1~10μm程度の範囲内とされたものとなっている。なお、このような制限を設けたのは、銅粉末の粒径が0.1μm未満である場合には酸化が避けられず、また、粒径が10μmを越える場合にはスクリーン印刷時におけるパターンの目詰まりなどが発生することになる一方、ガラスフリット及びTiB₂の粒径が10μmを越えている場合にはこれらの偏析が生じて均質な銅厚膜導体が得られなくなるからである。

【0015】次に、図示していないが、予め用意したアルミナ基板それぞれの表面上に試料1~3及びa, bの銅導電性ペーストをスクリーン印刷によって各別に塗布した。そして、150℃の温度下に10min間放置することによって銅導電性ペーストを乾燥させた後、N₂雰囲気中において600℃の温度下で1hrにわたって焼成することによって銅導電性ペーストを焼き付けた。その結果、表1の配合比率とされた試料1~3及びa, bそれぞれの銅導電性ペーストからなる銅厚膜導体が表面上に形成されてなるアルミナ基板が作製されたことになる。

【0016】一方、BaO·Al₂O₃·SiO₂からなるセラミックグリーンシートを用意したうえ、各シートの表面上に試料4~6及びc, dの銅導電性ペーストを塗布した。その後、これらのセラミックグリーンシートをN₂雰囲気中において1000℃の温度下で1hrにわたって焼成することにより、表面上に銅厚膜導体が焼き付け形成されてなる低温焼成基板を作製した。そこで、これら低温焼成基板の表面上には、表2の配合比率とされた試料4~6及びc, dそれぞれの銅導電性ペーストからなる銅厚膜導体が形成されていることになる。

【0017】さらに、以上の手順に従って形成された銅厚膜導体それぞれの焼成後における外観及び半田付け性を調査したところ、表1及び表2の各々に付記したような結果が得られた。すなわち、試料1~6の銅導電性ペーストを用いた場合には外観及び半田付け性とともに良好な銅厚膜導体が形成されているのに対し、試料a, dの銅導電性ペーストを用いた場合には試料1~6に比べての外観及び半田付け性がやや不良となってしまう。また、試料bの銅導電性ペーストからなる銅厚膜導体では外観がやや不良かつ半田付け性が不良となる一方、試料cを用いて形成された銅厚膜導体では外観及び半田付け性ともに不良となっているのである。

【0018】そして、このような結果が得られたのは、銅粉末よりもTiB₂中のホウ素の方が優先的に酸化されることが起こり、銅粉末の酸化が有効に防止されたた

めであると考えられる。なお、この調査結果によれば、 TiB_2 の添加量が 0.03 wt %未満の場合には銅粉末の酸化を十分に防止することができず、また、 TiB_2 の添加量が 3 wt %を越える場合には過剰な TiB_2 が銅粉末の焼結を阻害することになって半田付け性の不良が生じることも明らかとなっている。

【0019】第2実施例

第1実施例では金属ホウ化物が TiB_2 であるとしているが、この第2実施例においては銅導電性ペーストに添加される金属ホウ化物が ZrB_2 , HfB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CrB_2 , MoB_2 のうちのいずれかであるとしている。なお、これらの金属ホウ化物を*

アルミナ基板用銅導電性ペースト

*含む銅導電性ペーストがアルミナ基板もしくは低温焼成基板用として用いられることは第1実施例と同じであり、また、その作製手順は第1実施例と何ら異なるから、ここでの詳しい説明は省略する。

【0020】まず、第1実施例と同様の作製手順に従うことにより、表3で示すような配合比率とされたアルミナ基板用の銅導電性ペーストと、表4で示すような配合比率とされた低温焼成基板用の銅導電性ペーストとをそれぞれ作製した。

【0021】

【表3】

銅粉末 (wt%)	ガラス フリット (wt%)	有機 ビヒクル (wt%)	金属 ホウ化物 (wt%)	焼成後 外観	半田 付け性
ZrB_2	78	7	15	0.5	良
HfB_2	78	7	15	1.0	良
VB_2	78	7	15	0.5	良
NbB_2	78	7	15	0.5	良
TaB_2	78	7	15	1.0	良
CrB_2	78	7	15	0.5	良
MoB_2	78	7	15	0.5	良

【0022】

※※【表4】

低温焼成基板用銅導電性ペースト

銅粉末 (wt%)	ガラス フリット (wt%)	有機 ビヒクル (wt%)	金属 ホウ化物 (wt%)	焼成後 外観	半田 付け性
ZrB_2	80	0	20	0.5	良
HfB_2	80	0	20	1.0	良
VB_2	80	0	20	0.5	良
NbB_2	80	0	20	0.5	良
TaB_2	80	0	20	1.0	良
CrB_2	80	0	20	0.5	良
MoB_2	80	0	20	0.5	良

【0023】次に、予め用意したアルミナ基板及び低温焼成基板それぞれの表面上に銅導電性ペーストを焼き付けることによって銅厚膜導体を形成した後、形成された銅厚膜導体それぞれの焼成後外観及び半田付け性を調査してみたところ、表3及び表4の各々に付記したような結果が得られた。そして、この調査結果によれば、 TiB_2 に代わる金属ホウ化物として ZrB_2 , HfB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CrB_2 , MoB_2 のいずれを用いた場合であっても、第1実施例と同様、焼成後外観及び半田付け性ともに良好な銅厚膜導体を形成しうることが明らかとなっている。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、銅導電性ペーストに添加された金属ホウ化物中のホウ素の方が銅粉末よりも優先的に酸化されるから、銅粉末の酸化は有効に防止されることになる。したがって、銅導電性ペーストの焼き付け時における銅粉末の酸化が発生することはなくなり、外観や比抵抗値、半田付け性などの性能が優れた銅厚膜導体を容易に作製することができる。なお、銅粉末そのものに対する酸化防止処理を施すことも不要となる結果、このような酸化防止処理に伴う不都合を解消できるという付随的な効果も得られる。